



TITLE:

高温高圧下における液体カルコゲンの光学的性質(液体の構造と電子物性,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

田村, 剛三郎

CITATION:

田村, 剛三郎. 高温高圧下における液体カルコゲンの光学的性質(液体の構造と電子物性,科研費研究会報告). 物性研究 1986, 46(1): A61-A66

ISSUE DATE:

1986-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91932>

RIGHT:

高温高圧下における液体カルコゲンの光学的性質

広大 総合科学部 田村剛三郎

§1. はじめに

第VI族カルコゲン元素であるイオウ、セレンおよびテルルは、融点(T_m)近傍の液体状態において、著しく異なる性質を示す。液体イオウ($T_m=113^\circ\text{C}$)は、8員環分子から成る明黄色の分子性液体で絶縁体として振舞うが、液体セレン($T_m=217^\circ\text{C}$)は、二配位鎖状構造を有する半導体である。さらに原子量の大きい液体テルル($T_m=450^\circ\text{C}$)になると三配位の原子配列をもち金属的性質を示す。一方、液体-気体臨界点を含む広い温度圧力領域での振舞いに着目すれば、イオウとセレン、セレンとテルルの構造と物性に類似点の存在することが分る。即ち、イオウは融点から約 50°C 上の 160°C で急激な構造変化が生じ、8員環分子が重合して大きな高分子鎖となる。充分高温ではセレンのように半導体的振舞を示す。また、セレンでは、温度の上昇又は圧力の増加と共に鎖の切断-分岐が急速に進行し、その臨界点(1580°C , 380 bar)近傍で鎖状構造の崩壊を伴って、金属化した液体状態が出現する。このように、液体カルコゲンを全体として眺めると、環状分子から鎖状高分子への重合化および鎖状構造の崩壊を伴った金属化という極めて急激な変化が生起する点、いわば二種類の転移が存在する点が注目される。

カルコゲン原子が集まり環状分子又は鎖状高分子が形成されると、原子の最外殻P電子4個のうち2個が原子を結ぶσ共有結合軌道に入り、残り2個のP電子は結合に参加しない、いわゆる非結合LP軌道を占める。このLP電子は、分子内の原子のつながり方を決める上でも、分子間相互作用を特徴づける上においても重要な役割を果たす。結合角はほぼ直角であるが、隣接するカルコゲン原子に局在したLP電子間には斥力が働くため、つながりの方向を決定する二面角もまたほぼ直角となる。環状あるいはらせん鎖状構造は、この二面角の符号の並び方の違いによって規定される。このカルコゲン分子の電子構造の特徴として、最もエネルギーの高いLP軌道を占めるLP電子が、環又は鎖に沿っていわば裸の状態で存在すること、および最もエネルギーの低い非占有軌道である反結合σ*軌道もまた分子から外に向って広がっている点が挙げられる。このため分子間に働くのは、単純なファンデルワールス力ではない。分子間により活性な状態にあると言える。高温高圧下で、分子間距離の減少又は鎖間距離のゆらぎの増大に伴ない、分子間には新たな結合が生じると考えられるが、上記の重合化および金属化はこのことと深い関係をもつ。

ここでは、高温高圧下での光反射率の測定を通して、イオウの重合化、およびセレン-テルル混合系の半導体-金属転移に伴う光学的性質の変化について調べた。その結果を報告する。さらに、一次元細孔中に閉じ込めたセレンの孤立原子鎖に関する興味深い結果についても述べる。

§2. 高温高圧下での液体イオウの光学的性質⁽¹⁾

図1に、 1100°C , 1000 bar での高温高圧下でイオウの光反射率を測定するために用いた高圧容器と光学セルを示す。高圧容器としてアルゴンガス加圧による内熱型オートクレーブを用い、光学窓として圧カシルを施した石英棒($15\phi\times 20$)を用いた。液体試料は、高圧容器内部でこの

光学窓の一端に接する。石英窓による吸収のため測定光エネルギー領域は $0.5 \sim 6.0 \text{ eV}$ に制限される。図2, 3は、イオウの石英に対する相対反射率を示す。図2に示すように、 160°C の重合温度以下のスペクトルは、イオウの8員環分子から成る斜方晶系イオウ(挿入図)のものに類似であるが、重合温度において約 3.2 eV に新たなバンドが出現し、温度の上昇と共に強度が増す。従来、光吸収係数の測定や分子軌道法に基づく計算から $\text{ring} \rightarrow \text{chain}$ への構造変化に際して、電子構造に大きな変化がないとされてきた。重合に伴って出現した新しいバンドの起源を知ることは興味深い。図3は、液体-気体超臨界領域を含む温度圧力下の流注イオウの光反射率を示す。希薄なイオウ気体中には $\text{S}_2 \sim \text{S}_8$ 分子が含まれている。超臨界領域では気体から液体へと連続的に状態が移り変わるため、微小分子が鎖状高分子へと凝集して相転移を調べることは興味深い。反射率測定の光エネルギー領域が制限されているため、 $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ 等の基本的な光学定数を Kramers-Kronig の関係を使って導き出すことはできない。ここでは、得られた反射率のデータをもとに、振動子モデルにより解析を行った。(3) 振動子モデルでは、誘電関

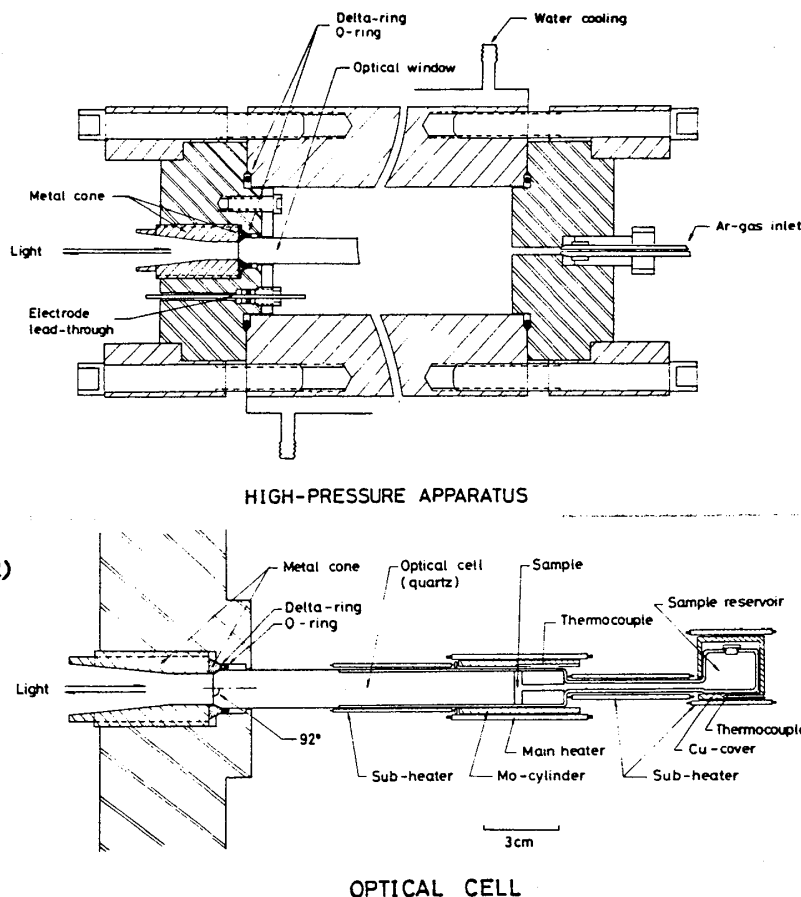


図1. 液体イオウの光反射率測定に用いた高圧容器と光学セル

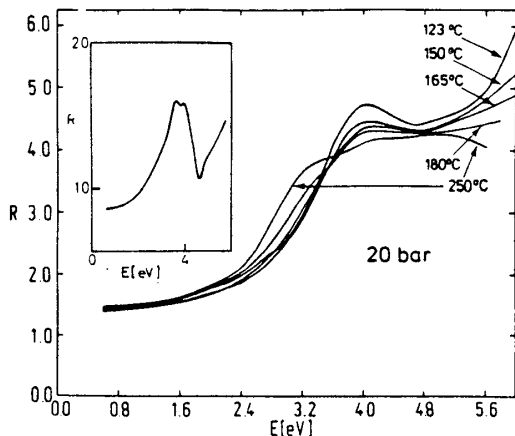


図2. 重合温度未満での液体イオウの光反射率

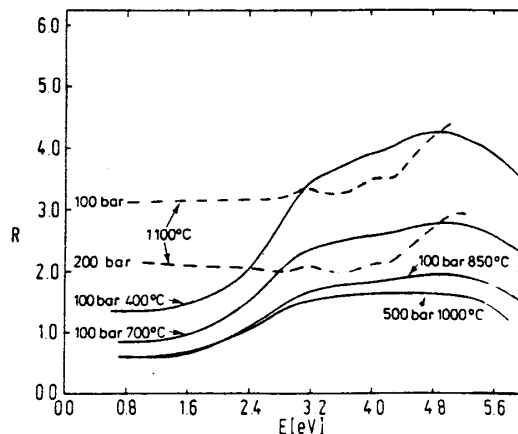


図3. 超臨界領域での流注イオウの光反射率

数 $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ が減衰振動子からの奇数の総和として簡単な解析的形で表わされる。振動子の強度、固有振動数、減衰中および高エネルギー-極限での誘電定数もパラメータとして選り、実験的に得られた反射率を再現するようにコンピュータ・フィットを行ない、これらのパラメータを決定する。このようにして得られた誘電関数 $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ を図4に示す。結合状態密度に關係する $\varepsilon_2(\omega)$ を見ると、重合温度以上で 3.2 eV のエネルギー位置に新たなバンドが成長してくる様子がよく分る。この誘電関数から光吸収係数が容易に導出される。図5は、3.25 eV での吸収係数の値を、140~300°C の温度領域で、温度に対してプロットしたものである。また、図の右側は、この吸収係数の変化と、実験的に求めた液体分子中に含まれている鎖状高分子の重量分率の变化との相關關係を示したものである。これによて、重合化と共に出現した 3.2 eV での吸収バンドが、鎖状高分子中の原子に關係することが明らかに分る。

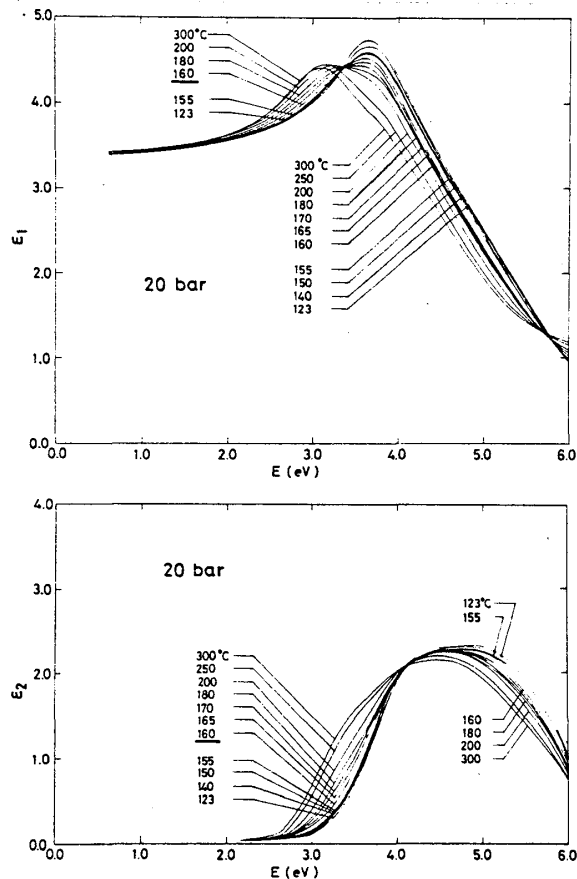


図4. 重合温度近傍での液体セレンの誘電関数

よく分る。この誘電関数から光吸収係数が容易に導出される。図5は、3.25 eV での吸収係数の値を、140~300°C の温度領域で、温度に対してプロットしたものである。また、図の右側は、この吸収係数の変化と、実験的に求めた液体分子中に含まれている鎖状高分子の重量分率の变化との相關關係を示したものである。これによて、重合化と共に出現した 3.2 eV での吸収バンドが、鎖状高分子中の原子に關係することが明らかに分る。

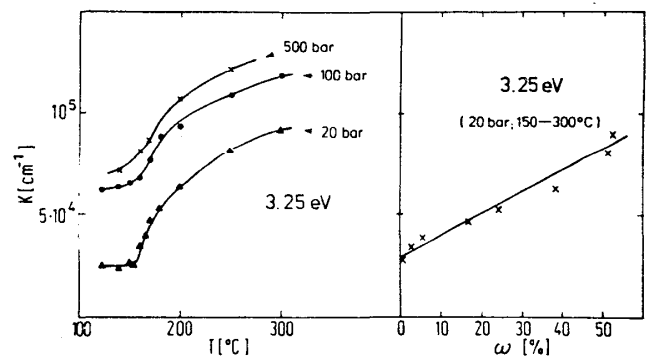


図5. 3.25 eV に現われた吸収バンドの温度変化

§3. 液体セレン-テルル混合系における鎖状構造の崩壊と半導体-金属転移

すでに述べたように、二配位鎖状構造を有し半導体的性質を示す液体セレンとは対照的に、液体テルルは三配位構造をもち金属に近い性質を示す。高温高圧下で観測される液体セレンの金属化は、セレンにテルルを添加することにより、平衡蒸気圧下でしかもより低温で観測されるようになる。図6の温度-濃度平面上にハッチした領域は、液体セレン-テルル混合系で鎖状構造の崩壊を伴った半導体から金属への転移領域を示す。この領域も横切ると、密度⁽⁴⁾、圧縮率等の熱力学的性質に大きな変化の現われることが知られている。

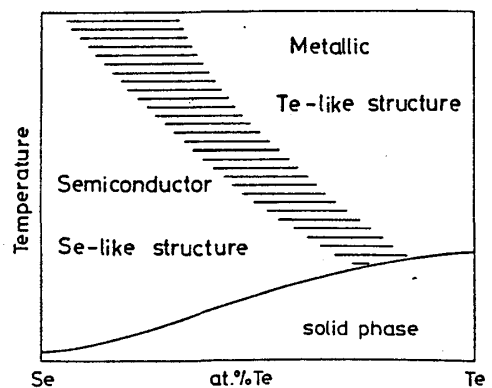


図6. 液体セレン-テルル混合系の半導体-金属転移領域

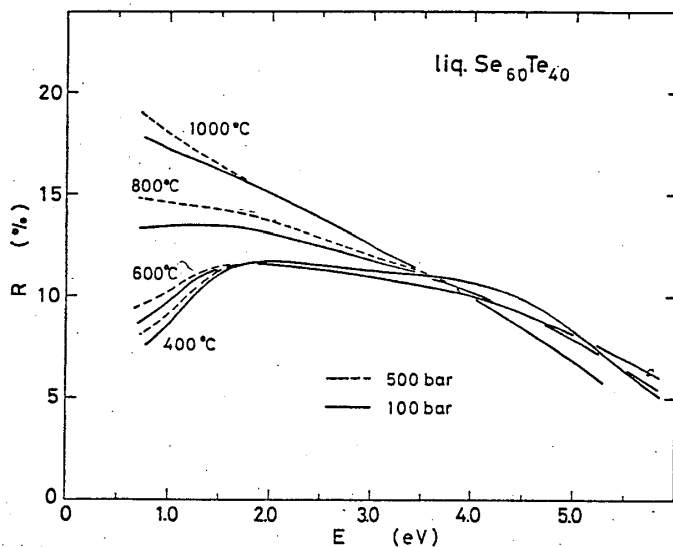


図7. 高温高圧下の液体 $\text{Se}_{60}\text{Te}_{40}$ の光反射率

鎖状構造をもつ液体セレン-テルル混合系の半導体的性質は、LP軌道に由来する価電子帯と伝導帯を形成する σ^* -反結合バンド間のギャップによって支配される。光学的性質の測定は、この系の半導体-金属転移の機構について重要な情報を与える。図7に測定結果の一例として、液体 $\text{Se}_{60}\text{Te}_{40}$ の光反射率の温度・圧力変化を示す。測定方法は、イオウの場合と全く同様である。実線および破線は各々100 bar, 500 barにおける反射スペクトルの温度変化を示す。半導体-金属転移の起る 800°C 付近の温度領域において、低エネルギー側の反射スペクトルに顕著な変化が認められる。すなわち、加圧による変化もそこで最も大きいことが分る。

イオウの場合と同様に、得られた反射率の測定結果を振動子モデルを用いて解析することにより、交流伝導度 $\sigma(\omega)$ も温度・圧力の関数とを求めることができる。図8に、100 barの圧力下で、 400°C および 800°C における液体セレン-テルル混合系の $\sigma(\omega)$ の結果を示す。図8(a)の、半導体領域にある $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$, $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$, $\text{Se}_{50}\text{Te}_{50}$ に対するスペクトルには、3 eV近傍に π - π^* が認められる。一方金属的領域にある $\text{Se}_{30}\text{Te}_{70}$ では、4 eVに π - π^* がある。温度が上昇し、 800°C になると、図8(b)で示されるように $\sigma(\omega)$ スペクトルはより平坦になり、 $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$

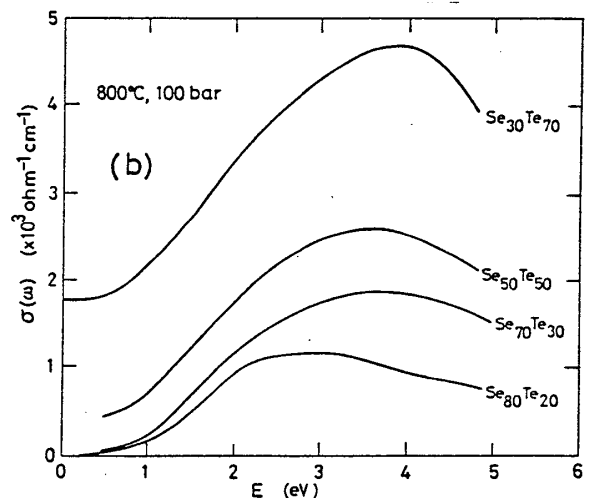
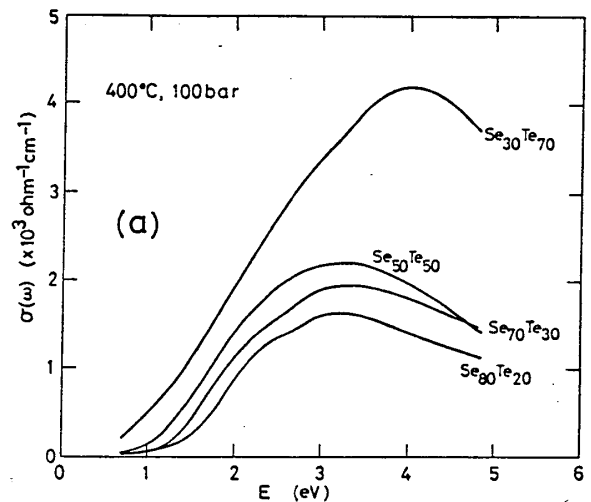


図8. 液体セレン-テルル混合系の半導体-金属転移領域近傍での交流伝導度

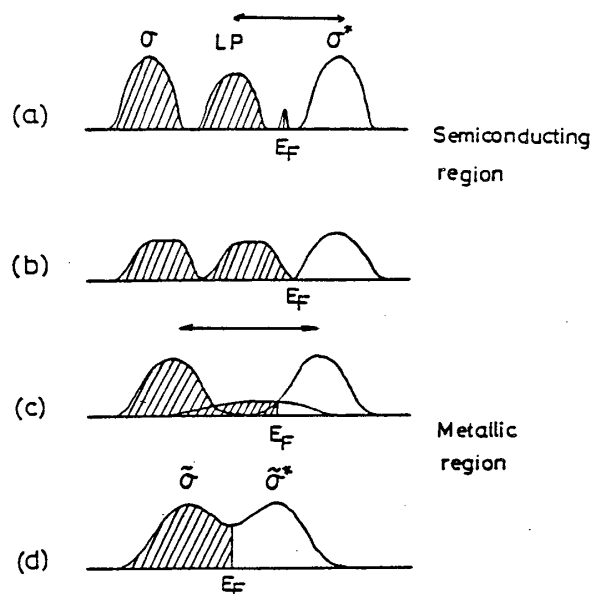


図9. 液体セレン-テルル混合系の半導体-金属転移に伴う状態密度変化、概念図

を除くと、ピーク位置は4eVへとシフトする。3eV近傍のピークは、図9(a)で示されるLPバンドから σ^* バンドへの遷移によるものである。金属化に際してピークが高エネルギー側へシフトするという事実は、温度の上昇による鎖間距離のゆるぎの増大あるいはテルルの添加により、隣接鎖間相互作用が増大し、価電子帯を形成するLP電子の波動関数が急遽に広がり、図9(c)で示すように σ から σ^* バンドへの遷移が支配的になることを示すものと考えられる。最近、高圧下で金属化した結晶テルルはzigzag鎖状の原子配列をもち、伝導は異方的で、電子は鎖間方向に流れるという報告があるが⁽⁷⁾、液体セレン-テルル混合系の金属化を考える上で興味深い。

§4. 一次元細孔中のセレン原子鎖

セレン、テルルでは、隣接鎖間相互作用が熱力学的電気的光学的性質等の物性に大きく反映される。一次元細孔中に閉じ込めた、いわば孤立したセレン原子鎖の原子配列と電子状態を調べることは興味深い。モルテナイト鉱物は図10に示すように、紙面に垂直(C軸方向)に直径6.6Åの一次元に伸びた細孔を有する。図はUnit cellのC軸に垂直な断面を示したものでUnit cell当り2個の細孔が空いている。

このモルテナイト鉱物は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2$ の組成をもちAl, Si原子はO原子により四面体的に囲まれて12員環を形成している。図の丸印はO原子の位置を示したものである。我々は、人工合成の東洋ソーダ製の粉末モルテナイトを400°Cで真空脱水処理の後、真空中500°Cでセレン蒸気と共存させ数時間保持することにより、セレン原子を細孔中に閉じ込めることに成功した。このとき、純白色のモルテナイトは、オレンジ色に変色する。吸蔵されたセレンの脱水モルテナイトに対する重量分率は23%で、一帯のセレン原子鎖が細孔中に閉じ込められていると見て、この重量分率とは一致する。

図11は、KEK放射光施設で行なった、モルテナイト中セレンのSe K-edgeに対するEXAFS測定の結果を解析して得た、セレン原子の周りの分布関数 $F(r)$ を示す。比較のため、trigonalおよびamorphous Seの $F(r)$ も示してある。モルテナイト細孔中セレンの $F(r)$ は単純なパターンを示し、trigonalおよびamorphousのものに類似であることが分る。通常のX線回折の手段では、モルテナイトを構成するAl, Si, Oからの散乱による複雑な回折線が現われるため、セレンの原子配列に関する情報を得ることは困難であるが、この場合EXAFS測定が有効であることが判明した。モルテナイト細孔中のセレンに対する $F(r)$ の第一ピークは鋭く、その位置は2.32Åでtrigonal結晶における鎖内原子の最近接距離2.37Åより短い。このことは、

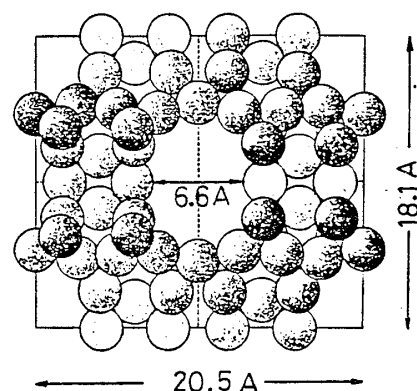


図10. モルテナイトの構造

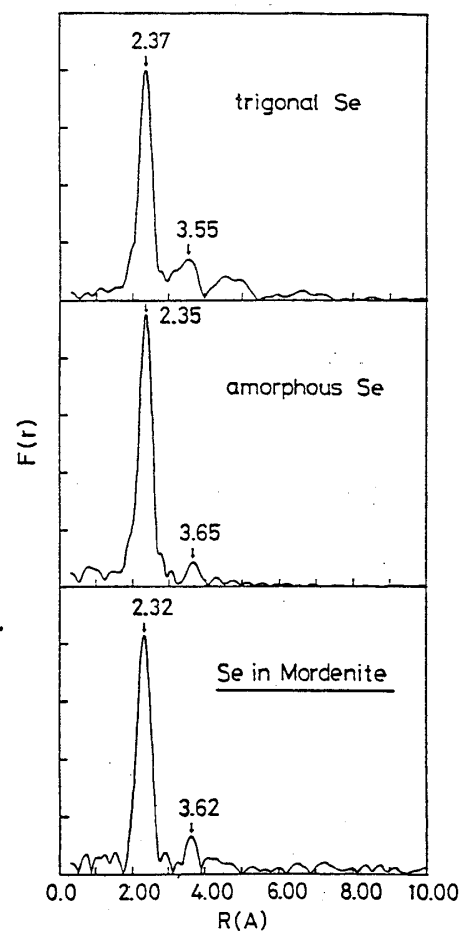


図11. モルテナイト中のセレンに対するEXAFS測定から得た分布関数 $F(r)$

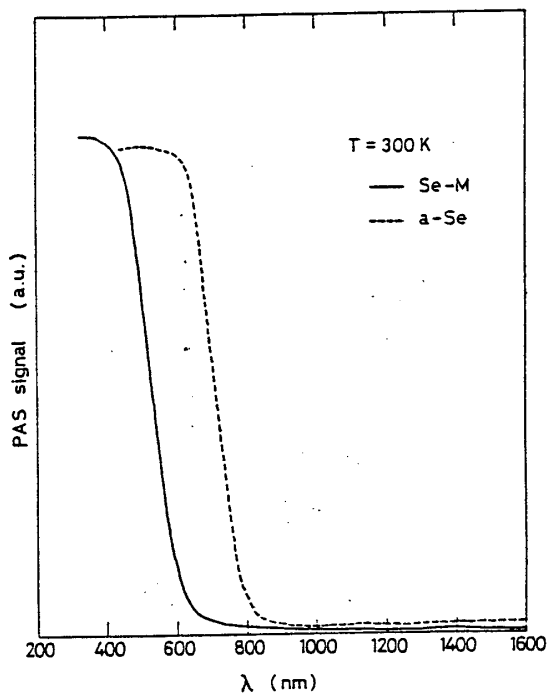


図12. モルデナイト中のセレンに対するPAS測定結果

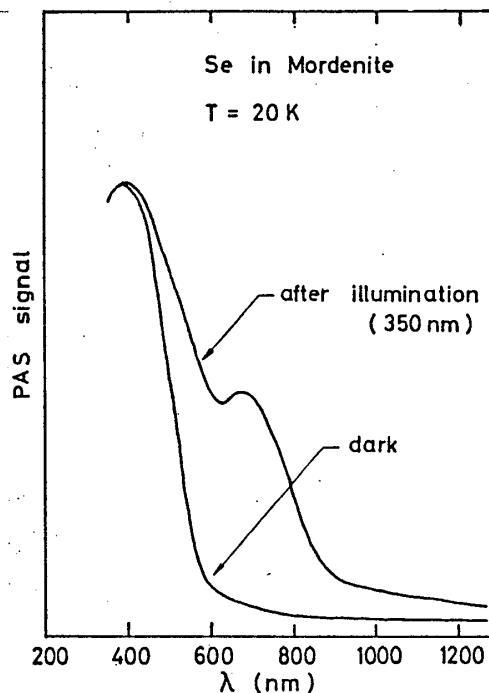


図13. モルデナイト中のセレンの光照射による変化

隣接鎖間相互作用を取去った孤立セレン原子鎖においては, trigonal 結晶に比べσボンドが強くなることを示唆している。このことは, ラマン散乱の測定結果⁽⁹⁾とも符合している。セレンの一次元原子鎖の光学的性質を調べるため, 光音響分光(PAS)測定を行った。図12で, モルデナイト中セレンに対するPASシグナルのピーク長領域がアモルファスなものに比べて短波長側へ寄っている。このことは, 隣接鎖間相互作用を取去ると, 光学ギャップが増大することを意味する。このセレン一次元孤立原子鎖の最も興味深い性質は, 光照射に対して極めて敏感な応答を示す点である。図13にそれを示す。光を照射しないで温度20 Kに保持した試料(dark)に350 nmの光を約5分間照射すると, 吸収端は長波長側にシフトし, 約670 nm付近に新たな吸収バンドが出現する。低温では, この状態が保持されるが, 室温までアニールすると元の状態に復し, さらに低温で照射を行なえばこの変化は繰返される。この光照射によって誘起される現象が, セレンの鎖状構造の変化, 欠陥生成等とどのように関係しているかを調べることは興味深い。

参考文献

- (1) K. Tamura & F. Hensel : *J. Noncryst. Solids* 59&60 (1983) 1079
- (2) M. Zanini & J. Tauc : *J. Noncryst. Solids* 23 (1977) 349
- (3) H. W. Verleuer : *J. Opt. Soc. Am.* 58 (1968) 1366
- (4) H. Thurn & J. Ruska : *J. Noncryst. Solids* 22 (1976) 331
- (5) M. Yao, K. Suzuki & H. Endo : *Solid State Commun.* 34 (1980) 187
- (6) K. Tamura, H. P. Seyer, H. Hoshino, F. Hensel & H. Endo : to be published
- (7) G. Doerre & J. D. Joannopoulos : *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1040
- (8) K. Tamura, S. Hosokawa, H. Endo, S. Yamasaki & H. Oyanagi : to be published in *J. Phys. Soc. Jpn* 55 No2 (1986)
- (9) 福岡大 永田, 宮本先生のところで測定された結果による。